

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 77 38391**

(54) Composés organo-siliciés contenant également du soufre et du phosphore, leur préparation et leurs utilisations pour la préparation de mélanges de caoutchouc.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). C 07 F 9/16; C 08 K 5/54; C 08 L 21/00.

(22) Date de dépôt ..... 20 décembre 1977, à 14 h 49 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne le 23 décembre 1976, n. P 26 58 368.6 au nom de la demanderesse.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande ..... B.O.P.I. — «Listes» n. 29 du 21-7-1978.

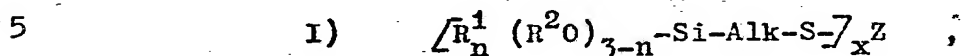
(71) Déposant : Société dite : DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDEANSTALT  
VORMALS ROESSLER, résidant en République Fédérale d'Allemagne.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Office Blétry.

La présente invention concerne en premier lieu des composés chimiques contenant des liaisons phosphore-soufre et des liaisons silicium-oxygène-carbone et qui répondent à la formule générale



dans laquelle

- 10 Z représente  $\equiv\text{PO}$ ,  $\equiv\text{PS}$ ,  $\equiv\text{P}$ ,  $=\text{PR}$ ,  $-\text{PR}_2$ ,  $-\text{P}(\text{OR})_2$ ,  $-\text{PO}(\text{OR})_2$ ,  $-\text{PS}(\text{OR})_2$ ,  $=\text{PO}(\text{OR})$  ou  $=\text{PS}(\text{OR})$ , R étant un groupe alkyle en C1-C5, de préférence en C1-C3, un groupe phényle, o-, m- ou p-nitrophényle,
- Alk représente un groupe alkylène en C2-C4,
- 15  $\text{R}^1$  représente un groupe alkyle en C1-C5, un groupe benzyle ou phényle,
- $\text{R}^2$  représente un groupe alkyle en C1-C5, cycloalkyle en C5-C8, phényle, benzyle ou 2-méthoxyéthyle,
- $\text{R}^1$  et  $\text{R}^2$  pouvant avoir des significations identiques ou différentes,
- 20 n est égal à 0, 1 ou 2, et
- x (qui est le nombre des valences résiduelles des groupements Z) est égal à 3, 2 ou 1.

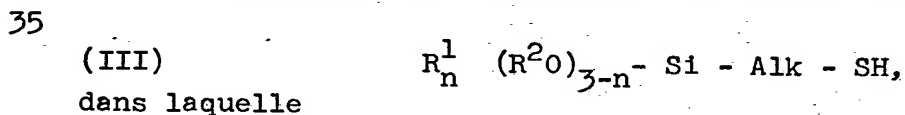
Les composés selon l'invention peuvent être obtenus sans difficulté et avec des rendements pratiquement quantitatifs. Le

25 procédé pour leur préparation se caractérise en ce que l'on fait réagir un halogénure de phosphore répondant à la formule générale



dans laquelle

- 30 Z a les significations indiquées ci-dessus et
- Hal représente le chlore ou le brome, plus spécialement le chlore,
- x étant égal à 3, 2 ou 1,
- avec un mercaptosilane répondant à la formule générale



Alk,  $R^1$ ,  $R^2$  et n ont les significations indiquées plus haut.

Le pont alk est plus spécialement un pont éthylène, n-propylène, 1-méthyléthylène, 2-méthyléthylène, n-butylène, 1-méthylpropylène, 2-méthylpropylène ou 3-méthylpropylène et de préférence n-propylène.

Il est avantageux d'éliminer l'halogénure d'hydrogène formé dans la réaction en opérant en présence d'un accepteur d'halogénure d'hydrogène de type connu, par exemple une base organique telle que l'aniline, la pyridine, la triéthylamine ou une autre amine tertiaire connue, de préférence en quantité équimoléculaire.

La réaction est avantageusement effectuée dans un solvant organique inerte, anhydre ou pratiquement anhydre, dans lequel l'halogénhydrate d'amine qui se forme est insoluble. Parmi les solvants qui conviennent, on citera par exemple l'éther de pétrole, l'hexane, l'heptane, l'octane et les hydrocarbures analogues, le cyclohexane, les hydrocarbures aromatiques comme le benzène, le toluène, le xylène ou les éthers comme l'éther éthylique, l'éther n-propylique, l'éther isopropylique, l'oxyde d'éthyle et de propyle et les éthers analogues, ainsi que le tétrahydrofurane et le dioxanne entre autres.

Il est par ailleurs avantageux d'opérer à l'abri aussi complet que possible de l'air et/ou de l'humidité si l'on veut éviter les réactions secondaires. On peut opérer par exemple en atmosphère de gaz inerte sec, par exemple en atmosphère d'azote ou de gaz rare. Pour préparer les composés selon l'invention, on opère habituellement par addition goutte à goutte de l'halogénure de phosphore à un mélange du mercaptosilane et de l'accepteur d'halogénure d'hydrogène dans un solvant qu'on refroidit à température ambiante ou au-dessous. Lorsque l'addition est terminée, on achève la réaction à température ambiante ou au-dessus. Toutefois, il peut également être avantageux d'opérer à l'ébullition au reflux ou en augmentant la température jusqu'à la température d'ébullition.

Lorsque la réaction est terminée, on refroidit le cas échéant, on sépare la substance solide qui a précipité et on élimine le solvant, de préférence par distillation sous vide. Le produit final obtenu en résidu peut être utilisé directement sans purification particulière.

Parmi les composés de départ qui répondent à la formule II, on citera par exemple a trichloro-, la dichlorométhyl-, la dichloréthyl-, la dichloro-isopropyl-, la dichloro-n-propyl-, la dichloro-iso- ou -n-butyl-, la dichloro-iso- ou -n-pentyl-, la dichlorophényl-, la monochlorodiphényl-, la monochlorodiméthyl-, -diéthyl- etc. et la bis-dipentyl-phosphine et les bromophosphines analogues on citera en outre l'oxyde et le sulfure de trichlorophosphine et les composés tribromés correspondants, les chlorures des acides 0,0'-diméthylphosphorique, 0,0'-diéthylphosphorique, etc., jusqu'à 10 0,0'-dipentylphosphorique et les bromures correspondants, le bromophosphate de bis-(4-nitrophényle), le dichlorophosphite de méthyle, d'éthyle, etc., jusqu'à pentyle, le dichlorophosphite de phényle, le dibromophosphite de 4-nitrophényle, le dichlorophosphite de 2-nitrophényle, le chlorothiophosphate de diméthyle, de diéthyle, et 15 de diisopropyle, le bromothiophosphate de di-n-propyle, le chlorothiophosphate de di-isobutyle, etc., jusqu'à di-n-pentyle, le dichlorothiophosphate de méthyle, d'éthyle, etc., jusqu'à n-pentyle, le dichlorothiophosphate de phényle, le dibromothiophosphate de 4-nitrophényle, le dichlorophosphate de 4-nitrophényle ou de phényle, 20 le chlorophosphite de diéthyle ou de di-o-phényle, le chlorophosphate de diphényle et les dérivés bromés correspondants. On utilise de préférence les composés di- et tri-halogénés mentionnés.

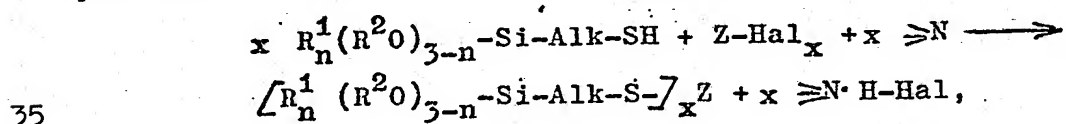
On fait réagir les halogénures de phosphore II comme expliqué précédemment avec les mercaptosilanes III. Parmi ces derniers, 25 on citera en particulier le 3-mercaptopropyltriméthoxysilane, le 3-mercaptopropyltriéthoxysilane, etc., jusqu'au 3-mercaptopropyltri-iso- ou -n-pentoxysilane, le 3-mercaptopropyltricyclopentoxysilane, etc., jusqu'au 3-mercaptopropyltricyclooctoxysilane, le 3-mercaptopropyltris-(2-méthoxyéthoxy)-silane, le 3-mercaptopropyl- 30 triphénoxysilane et le 3-mercaptopropyltribenzyloxysilane. Bien que tous les silanes portant des groupes mercapto puissent être soumis à la réaction selon l'invention, on préfère les mercapto- tris-oxysilanes mentionnés, c'est-à-dire ceux qui portent 3 groupes identiques en oxy et/ou un pont intermédiaire alkylène Alk à 35 3 atomes de carbone, en particulier parce que dans l'utilisation des nouveaux composés qu'on considère comme la plus importante, c'est-à-dire l'utilisation dans des mélanges de caoutchoucs clairs contenant des matières de charge telles que des matières de charge

à base de silice, les groupes en oxy et plus spécialement les groupes alcoxy inférieurs (en C1-C3) sont considérés comme des groupes réactifs efficaces à l'égard des matières de charge.

Parmi les autres mercaptosilanes répondant à la formule III et portant au moins un groupe en oxy, on citera le 2-mercapto-2'-méthyl-éthyl-triméthoxysilane, le 2-mercapto-1'-méthyl-éthyl-méthoxydiméthylsilane, le 3-mercaptopropyldiéthoxyéthylsilane, le 3-mercaptopropyldiméthoxyéthoxysilane, le 3-mercaptopropylpropoxydiéthoxysilane, le 3-mercaptopropylpropoxydipropylsilane, le 3-mercaptopropyl-2-méthylpropyloxyméthoxyphénoxysilane, le 3-mercaptopropyl-bis-(2-méthoxyéthoxy)-éthoxysilane, le 3-mercapto-2-méthylpropylcyclohexyloxydiéthoxysilane, le 3-mercaptopropyl-phényldiéthoxysilane, le 3-mercaptopropyldibenzoyloxyméthylsilane, le 3-mercapto-1-méthyl-propyl-di-n-pentoxyméthylsilane et le 4-mercapto-n-butyl-diéthoxyphénoxysilane.

Le symbole  $R^1$  de la formule III peut être affecté de l'indice 1 ou 2 et représente plus spécialement un groupe méthyle, éthyle, n- ou iso-propyle, n- ou iso-butyle, 1-méthylpropyle, n-pentyle, 1-, 2- ou 3-méthylbutyle, cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle, cyclooctyle, méthylcyclopentyle, diméthylcyclopentyle, méthylcyclohexyle, diméthylcyclohexyle ou phényle. De préférence  $R^1$  représente un groupe méthyle, éthyle, n- ou iso-propyle ou phényle. Par contre, le substituant  $R^2$  doit être présent une fois, deux fois ou de préférence trois fois dans la molécule ; il représente un groupe alkylé relié au silicium par l'intermédiaire de l'oxygène ;  $R^2$  représente plus spécialement un groupe méthyle ou éthyle mais il peut également représenter un groupe iso- ou n-propyle, n- ou iso-butyle, 1-, 2- ou 3-méthylbutyle, cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle, cyclooctyle, phényle, benzyle ou 2-méthoxyéthyle.

La réaction de préparation des silanes selon l'invention peut être représentée par l'équation ci-après :



dans laquelle Z, Alk,  $R^1$ ,  $R^2$ , n et x ont les significations indiquées plus haut.

La réaction est effectuée par exemple de la manière suivant-

te : dans un ballon à trois tubulures de dimensions suffisantes équipé d'une ampoule à brome, d'un condenseur à reflux et d'un agitateur et dans lequel on fait passer de l'azote en continu, on introduit le mercaptosilane, le solvant du mercaptosilane et de la triéthylamine (par exemple 1 mole par mole de silane) et on refroidit à une température comprise entre 0°C et la température ambiante.

On ajoute alors goutte à goutte, sous agitation et refroidissement l'halogénure de phosphore en solution dans le même solvant. Lorsque l'addition est terminée, on laisse réagir pendant encore quelque temps sans chauffer puis on chauffe pendant 1 heure environ à la température du reflux.

On refroidit à température ambiante, on sépare l'halogénhydrate d'amine formé par filtration, on distille le solvant sous vide, par exemple à l'évaporateur rotatif.

Les nouveaux silanes contenant du phosphore et du soufre sont des liquides plus ou moins visqueux, incolores ou légèrement jaunâtres qui, en règle générale, sont très sensibles à l'hydrolyse et ne peuvent pas être distillés dans les conditions habituelles. Toutefois, la demanderesse a constaté qu'on pouvait les utiliser dans l'application prévue sans les rectifier. La structure des composés selon l'invention a été confirmée par l'analyse élémentaire, la spectroscopie infrarouge et de résonance nucléaire.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter ; dans ces exemples, les indications de parties et de % s'entendent en poids sauf mention contraire.

#### Exemple 1

On place dans l'appareil 500 ml d'éther de pétrole bouillant de 50 à 70°C, 294 g de 3-mercaptopropyltriméthoxysilane et 200 ml de triéthylamine. On ajoute ensuite goutte à goutte, en 1 heure, 85 g de sulfure de trichlorophosphine ( $\text{SPCl}_3$ ) en solution dans 150 ml d'éther de pétrole en maintenant à 20°C environ par refroidissement. On abandonne le mélange de réaction pendant une nuit à température ambiante puis on chauffe 1 heure au reflux. La réaction est pratiquement quantitative. On obtient 319,4 g de tétrathiophosphate de tris-(3-triméthoxysilyl-propyle) répondant à la formule  $\text{[(CH}_3\text{O)}_3\text{-Si-(CH}_2\text{)}_3\text{-S-]}_3\text{P=S}$ .  
Analyse élémentaire :

	C	H	Si	S	P
Trouvé	31,82	6,52	12,73	18,50	4,50 %
Calculé	31,31	6,99	12,98	19,76	4,77 %

L'indice de réfraction du composé  $n_D^{20}$  est égal à 1,4971.

5 Le rendement s'élève à 98,5 % de la théorie.

#### Exemple 2

Le mode opératoire est le même que dans l'ex.1, : on introduit dans le récipient de réaction 233 g de 3-mercaptopropyltriéthoxysilane et 98,8 g de triéthylamine dans 400 ml d'éther de pétrole (bouillant de 50 à 70°C) ; on ajoute goutte à goutte, en 1 heure, en refroidissant à 20°C, 50 g d'OPCl<sub>3</sub> dans 200 ml du même éther de pétrole. On fait réagir pendant encore 1 heure au reflux. On obtient 242,6 g de trithiophosphate de S,S',S''-tris-(3-triéthoxysilyl-propyle) répondant à la formule  $[(C_2H_5O)_3Si-(CH_2)_3-S]_3 PO$ .

15 Analyse élémentaire :

	C	H	Si	S	P
Trouvé	41,83	8,14	10,67	13,42	3,88 %
Calculé	42,71	8,36	11,09	12,67	4,08 %

20 Indice de réfraction  $n_D^{20} = 1,4692$ . Rendement : 98,0 % de la théorie.

#### Exemple 3

En opérant comme décrit dans l'exemple 2, on prépare à partir d'1 mole d'oxyde de trichlorophosphine et 1 mole de 3-triméthoxysilylpropylmercaptopan 610,7 g de trithiophosphate de S,S',S''-tris-(3-triméthoxysilyl-propyle) [ou oxyde de tris-(triméthoxysilyl-triméthylène-thio)-phosphine] répondant à la formule  $[(CH_3O)_3Si-(CH_2)_3-S]_3 PO$

Analyse élémentaire :

	C	H	Si	S	P
Trouvé	33,43	6,97	12,04	14,62	4,65 %
Calculé	34,16	7,17	13,31	15,20	4,89 %

35 L'indice de réfraction  $n_D^{20} = 1,4769$ . Rendement : 96,5 % de la théorie.

Exemple 4

En opérant comme décrit dans l'exemple 1, à partir d'1 mole de  $\text{SPCl}_3$  et 1 mole de 3-mercaptopropyltriéthoxysilane, on obtient 767,5 g de tétrathiophosphate de tris-(3-triéthoxysilyl-propyle) [ou sulfure de tris-(triéthoxysilyl-triméthylène-thio)-phosphine] répondant à la formule  $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{-Si-(CH}_2)_3\text{-S}]_3\text{PS}$ .

Analyse élémentaire :

	C	H	Si	S	P
10 Trouvé	39,59	8,12	9,94	17,47	4,22 %
calculé	41,83	8,19	10,87	16,54	3,99 %
Indice de réfraction $n_D^{20} = 1,4852$ . Rendement : 99,0 % de la théorie.					

Exemple 5

15 En opérant comme décrit dans l'exemple 4, on prépare à partir d'1 mole de  $\text{SPCl}_3$  et 1 mole de 3-mercaptopropyltri-n-butoxysilane 971,3 g de tétrathiophosphate de tris-(3-tri-n-butoxysilyl-propyle) [ou sulfure de tris-(tri-n-butoxysilyltriméthylène-thio)-phosphine] répondant à la formule  $[(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{-Si-(CH}_2)_3\text{-S}]_3\text{PS}$ .

20 Analyse élémentaire:

	C	H	Si	S	P
Trouvé	49,27	9,30	7,60	12,16	3,52 %
Calculé	52,59	9,71	8,20	12,48	3,01 %
25 Indice de réfraction $n_D^{20} = 1,4741$ . Rendement : 94,5 % de la théorie.					

Exemple 6

30 Par un mode opératoire analogue à celui des exemples 2 et 3 et à partir d'1 mole d' $\text{OPCl}_3$  et 1 mole de 3-mercaptopropyltri-n-butoxysilane, on obtient 948,0g de trithiophosphate de S,S,S-tris-3-tributoxysilyl-propyle [ou oxyde de tris-tri-n-butoxysilyltriméthylène-thio)-phosphine] répondant à la formule  $[(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{-Si-(CH}_2)_3\text{-S}]_3\text{PO}$ .

Analyse élémentaire :

	C	H	Si	S	P
35 Trouvé	52,24	8,67	7,99	9,85	2,87 %
Calculé	53,42	9,86	8,33	9,51	3,06 %



Indice de réfraction  $n_D^{20} = 1,4561$ . Rendement : 93,7 % de la théorie.

#### Exemple 7

5 En opérant comme décrit dans l'exemple 3 à partir d'1 mole de chlorothiophosphate de diéthyle  $\text{ClP(S)(OC}_2\text{H}_5)_2$  et 1 mole de 3-mercaptopropyltriméthoxysilane avec le tétrahydrofurane comme solvant et 3 heures de chauffage au reflux après la fin de l'ad-  
10 dition goutte à goutte du thiophosphate, on obtient 345 g d'O, O'-diéthyl-dithiophosphate de (3-triméthoxysilyl-propyle) (qu'on peut également appeler triméthoxysilyl-triméthylène-thio-thiophosphate de diéthyle) répondant à la formule  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{-Si(CH}_2)_3\text{-S-P(S)(OC}_2\text{H}_5)_2$ .

Analyse élémentaire :

	C	H	Si	S	P
15 Trouvé	40,25	8,39	7,65	17,87	10,03 %
Calculé	34,47	7,23	8,06	18,4	8,89 %

Indice de réfraction  $n_D^{20} = 1,4829$ . Rendement : 99,0 % de la théorie.

#### 20 Exemple 8

En opérant comme décrit dans l'exemple 7, à partir d'1 mole de chlorophosphate de diéthyle  $\text{OP(OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  et 1 mole de 3-mercaptopropyltriméthoxysilane on obtient 311,6 g d'O, O'-diéthyl-thio-  
25 phosphate de S-(3-triméthoxysilyl-propyle) (ou triméthoxysilyl-triméthylène-thiophosphate de diéthyle) répondant à la formule  $\text{PO(OC}_2\text{H}_5)_2\text{S-(CH}_2)_3\text{Si(OCH}_3)_3$ .

Le sous-produit, comme dans les exemples précédents, est le chlorhydrate de la triéthylamine utilisée comme accepteur d'acide. L'analyse élémentaire du nouvel ester donne les résultats ci-après:

	C	H	Si	S	P
30 Trouvé	42,14	8,74	7,91	9,26	9,82 %
calculé	36,13	7,58	8,45	9,65	9,31 %

Indice de réfraction  $n_D^{20} = 1,4561$ . Rendement : 93,8 % de la théorie.

35 On prépare par un mode opératoire analogue le composé triéthoxysilylé correspondant, indice de réfraction  $n_D^{20} = 1,4591$ .

Exemple 9

La réaction de 715 g, 3 moles, de 3-mercaptopropyltriéthoxysilane dans 1 litre d'éther de pétrole et 3 moles de triéthylamine, 303 g, en solution dans 500 ml d'éther de pétrole (bouillant de 50 à 70°C) avec 137 g de trichlorure de phosphore en solution dans 350 ml d'éther de pétrole, par un mode opératoire analogue à celui de l'exemple 1, donne 709,0 g de trithiophosphate de tris-(3-triéthoxysilyl-propyle) (ou tris-(triéthoxysilyltriméthylène-thio)-phosphine), liquide de formule  $P(S-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3)_3$ .

10 Analyse élémentaire :

	C	H	Si	S	P
Trouvé	42,0	8,49	11,94	12,32	4,46 %
Calculé	42,63	8,54	11,34	12,94	4,17 %

15 Indice de réfraction  $n_D^{20} = 1,4780$  ; rendement : 95,4 % de la théorie.

Exemple 10

En opérant comme dans l'exemple 9 et dans l'exemple 1, on prépare à partir d'1 mole de trichlorure de phosphore et 1 mole de 20 3-mercaptopropyltriméthoxysilane 609,5 g de trithiophosphate de tris-(3-triméthoxysilyl-propyle) [ou tris-(triméthoxysilyl-triméthylène-thio)-phosphine].

Analyse élémentaire :

	C	H	Si	S	P
Trouvé	33,46	7,17	14,09	14,29	5,1 %
Calculé	35,04	7,35	13,66	15,59	5,02 %

Rendement : 98,8 % de la théorie. Indice de réfraction  $n_D^{20} = 1,4909$ .

Les composé organosiliciés contenant du soufre et du phosphore selon l'invention conviennent à l'utilisation comme agents de protection contre la corrosion, comme additifs à des produits lubrifiants et plus spécialement à l'utilisation comme agents d'adhérence dans des mélanges de caoutchoucs à base de caoutchoucs naturel ou synthétiques ou de mélanges de caoutchoucs qui contiennent des matières de charge silicatées et, le cas échéant, du noir de carbone, du soufre et, entre autres, des accélérateurs de vulcanisation usuels. L'expression "matières de charge silicatées" a un sens très large et désigne des matières de charge claires compatibles avec les caoutchoucs, qui peuvent être incorporées

dans les mélanges de caoutchoucs, et qui consistent en silicates, contiennent des silicates et/ou contiennent, à l'état chimiquement combiné, des silicates au sens le plus large du terme. Il faut donc compter en particulier parmi les matières de charge silicatées les silices à haute dispersion (préparées par précipitation de solutions de silicates, par des réactions d'hydrolyse et/ou d'oxydation à haute température effectuées sur des halogénures de silicium volatils ou par des techniques impliquant l'utilisation de l'arc électrique), des silicates synthétiques, des silicates naturels comme les kaolins, les argiles et les amiantes, et les silices naturelles telles que le quartz et le kieselgur, les fibres de verre et les produits en fibres de verre.

Ces matières de charge silicatées sont de préférence utilisées en quantités d'environ 10 parties en poids, le cas échéant même au-dessous, jusqu'à environ 250 parties en poids, pour 100 parties en poids du caoutchouc.

Les composés d'organosiliciés selon l'invention ont été soumis à des essais dans un mélange de caoutchouc à la composition ci-après en parties en poids :

20	Constituant	Quantité
	caoutchouc naturel (Ribbes Smoked Sheets I. Dureté Defo : 1.000, addition de 0,25 de pentachlorothiophénate de zinc)	100,0
25	Matière de charge à base de silice précipitée en fines particules (produit du commerce Ultrasil VN 3 de la firme Degussa)	40,0
	Oxyde de zinc (qualité Cachet Rouge)	3,0
	Acide stéarique	5,0
30	Silane (divers selon l'invention)	2,0
	Disulfure de di-2-benzothiazyle	0,8
	Diphénylguanidine	2,0
	Soufre	2,5

Les mélanges sont préparés sur laminoir. L'examen des propriétés des mélanges de caoutchouc non vulcanisés contenant les quantités indiquées ci-dessus de composés d'organo-siliciés selon l'invention, a montré une légère diminution des durées de grillage Mooney et de vulcanisation Mooney par rapport au mélange témoin (ne contenant pas de silane) mais surtout la diminution nette

recherchée de la plasticité Mooney (également appelée viscosité Mooney, mesure à 100°C selon norme allemande DIN 53 523) qui passe de 80 pour le mélange témoin à la valeur indiquée ci-après pour chacun des mélanges contenant l'un des silanes selon l'in-

5 vention :

	Silane de l'exemple n°	Plasticité Mooney ML 4
	1	45
	2	53
	3	40
10	4	39
	5	44
	6	47
	7	56
	8	52
15	9	41
	10	34

Cette forte diminution de viscosité des mélanges de caoutchouc non vulcanisés représente un avantage important à la fabrication.

20 L'addition des silanes selon l'invention à des mélanges de caoutchoucs contenant des matières de charge silicatées et/ou de la silice conduit à une augmentation très forte des modules des produits vulcanisés à un point tel que ceux-ci conviennent alors pour de nombreuses applications pratiques dans lesquelles on ne  
 25 pouvait pas les utiliser auparavant. L'effet d'augmentation des modules provoqué par les organo-silanes (effet renforçant) constitue une mesure de l'efficacité de ces composés dans la fabrication des mélanges de caoutchoucs.

Ainsi par exemple, le module à 300 % (valeur de tension à  
 30 300 % d'allongement, en  $\text{kg/cm}^2$ ) d'un produit vulcanisé à partir du mélange de caoutchouc ci-dessus, qui est de 59 pour le mélange témoin, passe pour les produits vulcanisés obtenus à partir des mélanges de caoutchouc contenant les silanes selon l'invention aux valeurs indiquées ci-après (vulcanisation : 20 mn à 145°C) :

	Silane de l'exemple n°	Module à 300 %, $\text{kg/cm}^2$
35	1	108
	2	105
	3	107
	4	101
	5	90

6	95
9	103
10	105
Témoin (sans silane)	59

- 5 Les silanes selon l'invention constituent donc des additifs renforçants extrêmement efficaces pour les mélanges de caoutchoucs contenant des matières de charge silicatées, y compris les silices de toutes provenances connues, en quantités d'environ 10 à 250 et de préférence de 10 à 150 parties en poids ; ces mélanges à
- 10 base de caoutchoucs naturel et/ou synthétiques peuvent également contenir en outre des noirs pour caoutchouc en quantités de 0,1 à 150 parties pour 100 parties en poids du caoutchouc ; en plus du système réticulant, les mélanges de caoutchoucs peuvent encore
- 15 contenir d'autres constituants connus tels que des produits auxiliaires de protection contre le vieillissement, contre la fatigue, contre l'ozone, des produits auxiliaires de travail en quantités de 0,5 à 10 parties en poids pour 100 parties en poids de caoutchouc ; ils peuvent contenir également des colorants, des pigments,
- 20 des plastifiants, des agents gonflants, des cires, des diluants tels que de la farine de bois ; des acides organiques tels que les acides stéarique, benzoïque ou salicylique en quantités de 0,2 à 10 parties pour 100 parties en poids de caoutchouc ; des oxydes métalliques tels que l'oxyde de zinc ou l'oxyde de plomb en quantités de 0,2 à 10 parties pour 100 parties de caoutchouc ; des
- 25 activateurs tels que la triéthanolamine, le polyéthylène-glycol ou l'hexane-triol en quantités de 0,5 à 10 parties pour 100 parties de caoutchouc. Le système réticulant dont on a parlé consiste de préférence en soufre et/ou composés libérant du soufre en quantités représentant au total 0,1 à 8 parties pour 100 parties
- 30 de caoutchouc, avec un ou plusieurs accélérateurs en quantités de 0,2 à 8 parties pour 100 parties de caoutchouc ; le système réticulant peut également consister en oxydes métalliques tels que l'oxyde de magnésium ou l'oxyde de zinc en quantités de 1 à 15 parties pour 100 parties de caoutchouc, ou en peroxydes aux proportions habituelles.
- 35

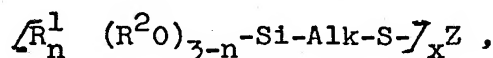
La préparation des mélanges de caoutchoucs, le façonnage et la vulcanisation sont effectués selon les techniques habituelles et avec les appareillages usuels de l'industrie du caoutchouc (cf. "Kautschuk-Handbuch", S. BOSTROM, Verlag Berliner Union,

Stuttgart, 1959 ou A.S. CRAIG "Rubber Technology", London 1963).

Les mélanges de caoutchoucs conviennent par exemple à la fabrication d'articles industriels tels que des gaines de câbles, des tuyaux souples, des courroies de transmission, y compris les  
5 courroies trapézoïdales, des tapis transporteurs, des revêtements de cylindres, des bandes de roulement, carcasses et flancs de pneumatiques de véhicules, aussi bien de véhicules touristiques que de véhicules poids lourds, de pneumatiques de tracteurs, ils conviennent également à l'utilisation comme matières de semelles  
10 pour des chaussures, à la fabrication de joints d'étanchéité, d'éléments amortisseurs et de nombreux autres articles. Les nouveaux mélanges de caoutchoucs ont donné des résultats particulièrement satisfaisants également dans l'utilisation en tant que mélanges d'adhérence pour la liaison résistante du caoutchouc  
15 avec des matières ou éléments de renfort, en particulier des fibres, des articles fibreux et des fils par exemple en verre, en métal (corde d'acier, revêtue de zinc ou de laiton) et matières textiles (tissus de polyamides, de polyesters et analogues).

# REVENDICATIONS

1. Composés répondant à la formule générale



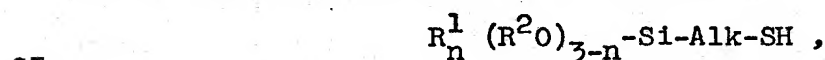
dans laquelle

- 5 Z représente  $\equiv\text{PO}$ ,  $\equiv\text{PS}$ ,  $\equiv\text{P}$ ,  $=\text{PR}$ ,  $-\text{P}(\text{R})_2$ ,  $-\text{P}(\text{OR})_2$ ,  $-\text{PO}(\text{OR})_2$ ,  $-\text{PS}(\text{OR})_2$ ,  $=\text{PO}(\text{OR})$  ou  $=\text{PS}(\text{OR})$ , R étant un groupe alkyle en C1-C5, un groupe phényle, o-, m- ou p-nitrophényle,
- Alk représente un groupe alkylène en C2-C4,
- 10  $\text{R}^1$  représente un groupe alkyle en C1-C5, un groupe benzyle ou phényle,
- $\text{R}^2$  représente un groupe alkyle en C1-C5, cycloalkyle en C5-C8, phényle, benzyle ou 2-méthoxyéthyle, les divers symboles  $\text{R}^1$  ou  $\text{R}^2$  pouvant avoir les significations identiques ou différentes,
- 15 n est égal à 0, 1 ou 2 et
- x est égal à 3, 2 ou 1.

2. Procédé de préparation des composés selon la revendication 1, le procédé se caractérisant en ce que l'on fait réagir un halogénure de phosphore répondant à la formule :



dans laquelle Z et x ont les significations indiqués dans la revendication 1 et Hal représente le chlore ou le brome, avec un mercaptosilane répondant à la formule



dans laquelle Alk,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  et n ont les significations indiquées dans la revendication 1.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la réaction est effectuée en présence d'un accepteur d'halogénure d'hydrogène de type connu en soi et dans un solvant organique inerte anhydre ou pratiquement anhydre dans lequel l'halogénhydrate formé est insoluble ou pratiquement insoluble.

35 4. Procédé selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce que l'on effectue la réaction à l'abri aussi complet que possible de l'air et/ou de l'humidité.

5. Utilisation des composés selon la revendication 1 dans des mélanges de caoutchoucs vulcanisables contenant des matières de charge silicatées et, le cas échéant, du noir de carbone.